

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

10/522441

(10) 国際公開番号

(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

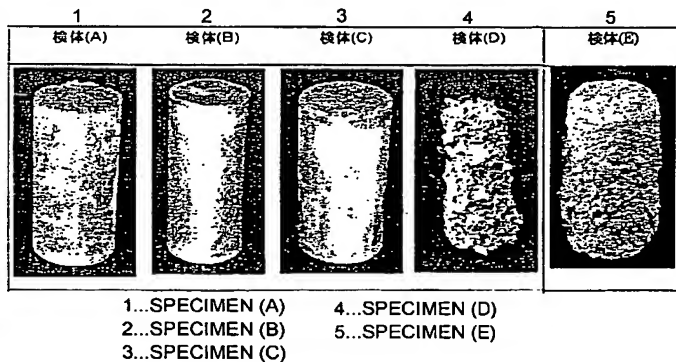
WO 2004/011384 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 28/36, E02B 3/14, E03F 3/04, 5/00, E02D 29/14 (HASHIMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒272-0035 千葉県市川市 新田 1-9-25 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009433 (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒102-0083 東京都千代田区麹町 5丁目7番地 秀和紀尾井町 TBRビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年7月25日 (25.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-223363 2002年7月31日 (31.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者: および
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 博

[続葉有]

(54) Title: ACID-RESISTANT SULFUR MATERIAL AND METHOD FOR APPLICATION OF ACID-RESISTANT SULFUR MATERIAL

(54) 発明の名称: 耐酸性硫黄資材及び耐酸性硫黄資材の施工方法



(57) 要約:

(57) Abstract: An acid-resistant sulfur material which comprises a modified sulfur prepared by polymerizing sulfur with a sulfur modifying agent and an aggregate, wherein the aggregate comprises Si, and with respect to the weights of Ca, Si and Al contained in the aggregate, the value of $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ is 0.2 or less; and a method for applying the sulfur material. The acid-resistant sulfur material has an excellent strength and can exhibit excellent performance capabilities with respect to the resistance to corrosion and the retention of appearance, even in a strong acid atmosphere, a high concentration hydrogen sulfide atmosphere or a high concentration sulfur oxidizing bacteria atmosphere.

優れた強度を有し、強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気、高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中においても耐腐食性及び外観維持性に優れた性能を発揮しうる耐酸性硫黄資材及びその施工方法であって、該耐酸性硫黄資材は、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくとも Si を含み、骨材中の Ca、Si、Al を酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、重量比で 0.2 以下の無機骨材であることを特徴とする。



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

耐酸性硫黄資材及び耐酸性硫黄資材の施工方法

技術分野

本発明は、硫黄を利用した土木・建設製品の資材として利用でき、優れた耐酸性を示す耐酸性硫黄資材及びその施工方法に関する。

背景技術

温泉地等の酸性土壌地帯では、酸性土壌中の硫酸イオン又は亜硫酸イオンの作用によりヒューム管等のコンクリート資材が侵食され易い。また下水道用のコンクリート資材は、有機物及び細菌の作用により硫酸分が下水中に発生する場所では短時間に侵食され、早期に補修や更新が必要となる。

そこで、このような耐酸性の環境における、例えば下水道管等の資材としては、ポリ塩化ビニルや不飽和ポリエステルに骨材を混合し成形した重合物等のプラスチック製資材が使用されている。しかし、プラスチック製資材は高価であり、大型製品には適用し難く、しかも温泉地帯等における高温の土壌には使用し難い。

また、下水中の細菌がヒューム管表面で繁殖するのを抑制した抗菌コンクリートヒューム管が製造されている。しかし、該ヒューム管は、管表面での細菌の発生を抑制するにすぎず、それ自体が耐酸性材料でないので酸に触れると侵食され易い。

耐酸性資材としては、例えば、特開 2000-72523 号において、硫黄と鉱物質粉末とを圧密した硫黄コンクリート製品が提案されている。しかし、該圧密体の硫黄コンクリート製品は、その強度がセメントを用いたコンクリートの通常 3 分の 1 程度であり、最大でもやや劣るため、土木・建築資材としての強度が十分とは言えない。しかも、耐酸性能も十分でなく、pH3.5 以下の環境下においてはその使用に耐えられない。

特開 2001-253759 号には、硫黄と、セメントで被覆造粒した石炭灰とを混ぜた、強度及び耐酸性に優れた成形体用の硫黄組成物が提案されている。該成形体は、セメント及び石炭灰の利用により施工初期における強度が保持され、また、硫黄によってある程度の耐酸性能が得られる。しかし、時間経過により硫黄結晶の構造が変化して収縮し、成形体にヒビ割れが生じる場合がある。しかも、セメントは耐酸性に劣るため、該ヒビ割れから酸による腐食が進行し、強度低下が生じるために、実際には、酸性土壌や下水用途等のある一定以上の耐酸性能が要求される土木・建設資材としては使用し難い。

発明の開示

本発明の目的は、酸性土壌地帯や下水道に用いる土木・建設製品を製造するための資材であって、従来のセメントを用いたコンクリート製品と同程度又はそれ以上の強度を有する成形物を作製でき、しかも強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気又は高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中においても耐腐食性及び外観維持性に優れた性能を発揮する耐酸性硫黄資材を提供することにある。

本発明の別の目的は、pH3.5以下の条件となる環境下に施工し、優れた強度、耐腐食性及び外観維持性が維持できる耐酸性硫黄資材の施工方法を提供することにある。

本発明によれば、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくともSiを含むか、若しくは少なくともCa及びSiを含み、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、重量比で0.2以下の無機骨材である耐酸性硫黄資材が提供される。

また本発明によれば、前記耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を製造し、pH3.5以下の条件となる環境に施工する耐酸性硫黄資材の施工方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、実施例3で用いた改質硫黄含有資材を製造するための製造システムの概略図である。

図2は、実施例1～3、比較例1及び2で作製した検体の耐酸水溶液(硫酸)試験後の外観状態を示す写真の写しである。

図3は、実施例1～3、比較例1及び2で作製した検体の耐酸水溶液(塩酸)試験後の外観状態を示す写真の写しである。

図4は、実施例1～3及び比較例1で作製した検体の耐硫黄酸化細菌性試験後の外観状態を示す写真の写しである。

図5は、実施例1～3及び比較例1で作製した検体のコンクリート腐食促進評価後の外観状態を示す写真の写しである。

発明の好ましい実施の態様

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の耐酸性硫黄資材は、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び特定の骨材を含み、実質的にセメントを含まない。

前記改質硫黄を調製するための硫黄は、通常の硫黄単体で、天然産又は、石油や天

然ガスの脱硫によって生成した硫黄が用いられる。

前記改質硫黄を調製するための硫黄改質剤としては、例えば、ジシクロペンタジエン(DCPD)、テトラヒドロインデン(THI)、若しくはシクロペンタジエンとそのオリゴマー(2~5 量体混合物)、ジペンテン、ビニルトルエン、ジシクロペンテン等のオレフィン化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上が使用できる。

前記 DCPD は、DCPD 単体、若しくはシクロペンタジエンの単体、2~5 量体を主体に構成される混合物を含む意であり、該混合物は、DCPD の含有量が 70mass%以上、好ましくは 85mass%以上のものをいう。従って、ジシクロペンタジエンと称する市販品の多くが使用できる。

前記 THI は、THI の単体、若しくは THI と、シクロペンタジエンの単体、シクロペンタジエン及びブタンジエンの重合物、シクロペンタジエンの 2~5 量体からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を主体に構成されるものとの混合物を含む意である。該混合物中の THI の含有量は、通常 50mass%以上、好ましくは 65mass%以上である。従って、テトラヒドロインデンと称する市販品やエチルノルボルネンの製造プラントから排出される副生成油の多くは本発明に用いる THI として使用可能である。

前記硫黄改質剤の改質硫黄調製時の使用割合は、硫黄 100 重量部に対して、通常 0.01~30 重量部、特に、0.1~20 重量部の割合が好ましい。

前記改質硫黄の調製は、例えば、硫黄と硫黄改質剤とを熔融混合して硫黄を重合させる方法により実施できる。該熔融混合は、例えば、インターナルミキサー、ロールミル、ドラムミキサー、ポニーミキサー、リボンミキサー、ホモミキサー、スタティックミキサー等を使用して実施でき、特にスタティックミキサーのようなラインミキサーの使用が好ましい。ラインミキサーの使用により、均質な改質硫黄の製造が可能となり、改質硫黄の生産性が向上し、かつ硫黄改質剤の使用量が少量でも硫黄を十分改質することが可能となる。加えて、ラインミキサーの使用により、熔融硫黄の熱による硫黄改質剤の蒸発ロスが抑制できるので、硫黄 100 重量部に対する硫黄改質剤の使用割合が 0.1~10 重量部でも所望の改質硫黄が得られる。

本発明の耐酸性硫黄資材において、難燃性、遮水性、耐硫黄酸化細菌性等の性質改善は、その要因の 1 つとして硫黄改質剤の使用割合に関係し、通常は使用量が多いほどそれぞれの性能が改善される。硫黄 100 重量部に対して、約 30 重量部の硫黄改質

剤の使用で改質硫黄による改善効果は飽和し、それ以上では変化は少ない。一方、0.01重量部未満では得られる成形物に十分な強度を与えることが困難である。

改質硫黄は、例えば、ラインミキサー等の混合器中において硫黄と硫黄改質剤とを120～160℃の範囲で熔融混合し、140℃における粘度が0.05～3.0Pa・sになるまで滞留させることにより製造できる。ラインミキサー内の熔融混合温度は、硫黄が効率よく変性するように好ましくは130～155℃、より好ましくは140～155℃である。

ラインミキサー内で生じる硫黄と硫黄改質剤との初期反応は、硫黄と改質硫黄が反応することで変性硫黄前駆体が生成する発熱反応である。このためラインミキサー内では急激な発熱が生じないことを確認しながら連続攪拌しラインミキサー内で120～160℃まで次第に温度上昇させる。

ラインミキサー内で硫黄と硫黄改質剤とを反応させる際は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量が150～500の改質硫黄前駆体を生成させ、反応系中において前記改質硫黄前駆体を通常0.01～45重量%、好ましくは1～40重量%生成させる。

前記分子量は、硫黄改質剤を加えた硫黄を二硫化炭素やトルエン等に溶かし、GPCにより測定できる。例えば、クロロホルム溶媒を使用し、室温において1ml/分の流速で、二硫化炭素1mass/vol%濃度試料溶液を、UV254nm検出器を用い、ポリスチレンで測定した検量線により測定できる。

前記ラインミキサーとしては、スタティックミキサーが挙げられる。スタティックミキサーは、通常、管等の流体の流路中に邪魔板を設けて流れを分割し、流線を変更することにより流体を混合する装置である。改質硫黄の製造に用いるスタティックミキサーは、1枚以上、好ましくは4～32枚のねじり羽根エレメントを管内に配設することが好ましい。

ラインミキサーの流速及び圧力は、管の径、製造量に応じて適宜設定することができるが、好ましい流速は0.1～100cm/秒程度である。またラインミキサー内における処理時間は、通常1秒～30分間程度である。尚、硫黄と硫黄改質剤とが反応を開始し、改質硫黄前駆体が生成した後では、硫黄改質剤が蒸発する問題はないので、該反応開始後であればラインミキサーを使用しなくてもよい。また、ラインミキサーを通過した、硫黄及び改質硫黄前駆体を含む反応物を、ホールディング管に導入、滞留し、改質硫黄前駆体と熔融硫黄を重合反応させて高分子量化しても良い。ホールディング

管は、スタティックミキサーエレメントを内蔵するホールディング管が好ましい。

前記ホールディング管内部における滞留時間は、管の径、製造量に応じて適宜設定できるが、好ましくは1分～1時間程度に設定する。該滞留時間は、硫黄改質剤の使用量と熔融温度によっても異なる。

硫黄改質のための反応終了時期は、熔融物の粘度により決定でき、例えば、140℃における粘度が0.05～3.0Pa・sの範囲になった時期が好ましいが、改質硫黄から製造される成形物の強度や製造工程の作業性の観点から、140℃における粘度が0.05～2.0Pa・sの範囲になった時期が総合的に最適である。

前記粘度が0.05Pa・s未満では、改質硫黄を使用して得られる土木・建設製品の強度が低くなり、硫黄改質剤による改質効果が不十分となり好ましくない。粘度が高くなるに従い、改質が進行し、得られる改質硫黄の強度も高くなるが、30Pa・sを超えると改質硫黄の成形が困難となり、作業性が著しく悪化するので好ましくない。

前記ラインミキサーを使用すれば、得られる改質硫黄の分子量分布を、通常200～3000、好ましくは200～2500とすることが容易であり、バッチ式に比べて分子量分布を狭く、かつ平均分子量も同等程度(350～550)に容易に維持できる。

本発明の耐酸性硫黄資材において改質硫黄は、硫黄が硫黄改質剤と反応して重合し変性された硫黄であり、純硫黄を含有していても良い。この改質硫黄は、本発明における特定の骨材との組合せにより、従来のセメントを用いたコンクリート等の土木・建設製品ではその使用に耐えられないpH3.5以下になる環境下における使用にも耐えられる優れた耐酸性及び強度を有する土木・建設製品が得られる。

本発明の耐酸性硫黄資材に用いる骨材は、少なくともSiを含むか、若しくは少なくともCa及びSiを含み、更にAlを含む場合もある。該骨材は、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、重量比で0.2以下、即ち0～0.2であり、少なくともCa及びSiを含む場合の $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が好ましくは0.01～0.2、特に好ましくは0.1～0.2の無機骨材である。このような無機骨材としては、例えば、石炭灰、珪砂、シリカ、石英粉、石英質岩石、砂利、砂、粘土鉱物、ガラス粉末等のシリカ成分を主体とする骨材の1種又は2種以上等が挙げられる。骨材の $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が重量比で0.2を超えると所望の耐酸性が得られない。従って、本発明の耐酸性硫黄資材においては、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が重量比で0.2を超

算し、Si 量は SiO_2 に換して、Al 量は Al_2O_3 に換算してそれぞれ重量比を決定する。この際、Ca 又は Al は必ずしも含まれなくて良い。

前記石炭灰としては、発電用、加熱用等の各種石炭焚燃焼炉から排出される公知のものが使用でき、例えば、フライアッシュ、クリンカアッシュ、ボトムアッシュ等が使用できる。

前記無機骨材は、本発明の耐酸性硫黄資材を用いて各種土木・建設製品を調製した際に、該製品の機械的強度を更に向上させるために、平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下の骨材を 5 重量%以上、特に 5~50 重量%含むのが好ましい。このような骨材としては、フライアッシュ、珪砂等が挙げられ、いずれも使用できるが特にフライアッシュが好ましい。ここで、平均粒径とは、レーザー一回折法により測定した値を意味する。

本発明の耐酸性硫黄資材においては、本発明の目的を損なわない範囲において、Ca 及び／又は Si を含まない他の骨材が含まれていても良い。

本発明の耐酸性硫黄資材において、上述の改質硫黄と骨材との混合割合は、重量比で通常 1~5 : 9~5 である。最も望ましいのは、骨材が最密充填構造をとった場合のその空隙を埋める量の改質硫黄が配合された場合であり、この際に強度は最も高くなる。改質硫黄の混合割合が 10 重量%未満又は骨材が 90 重量%を超える場合は、骨材としての無機系資材表面を十分に濡らすことができず、骨材が露出した状態となり、強度が十分発現しないと共に遮水性が維持できない恐れがある。一方、改質硫黄の混合割合が 50 重量%を超える場合又は骨材が 50 重量%未満の場合は、改質硫黄単独の性質に近づき強度が低下する傾向にある。

改質硫黄と骨材との混合割合は、骨材の種類、製造する土木・建設製品の種類によっても変化するので、これらを考慮して上記範囲内から適宜選択することが望ましい。

本発明の耐酸性硫黄資材は、上記改質硫黄及び特定の骨材の他に、例えば、製造する土木・建設製品等の種類に応じて要求される曲げ強度等を更に向上させるために、繊維質充填材等を更に含有させることができる。具体的には、本発明の耐酸性硫黄資材を用いてパネルやタイル等の土木・建設製品を調製する場合、繊維質充填材等を更に含有させることにより、該土木・建設製品を薄型化、軽量化することが可能となる。

前記繊維質充填材としては、例えば、カーボンファイバー、グラスファイバー、鋼繊維、アモルファス繊維、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、アラミド繊維、あるいはこれら 2 種以上の混合物等が挙げられる。

前記繊維質充填材の径は、材質により異なるが通常 $5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が好ましい。繊維質充填材の長さは、短繊維、連続繊維いずれの形態でも良いが短繊維の場合は $2\sim 30\text{mm}$ で均一分散可能な範囲が好ましい。連続繊維の場合は、骨材が通過できるような隙間を空けた格子状の素材が好ましく、該素材は、織構造あるいは不織布構造のいずれでもよい。

前記繊維質充填材を含有させる場合の配合割合は、耐酸性硫黄資材に対して通常 $0.5\sim 10$ 体積%、好ましくは $1\sim 7$ 体積%である。

本発明の耐酸性硫黄資材には、製造する土木・建設製品の靱性を高めるために、更に繊維状粒子や薄片状粒子等を混合することができる。

繊維状粒子としては、平均長さ 1mm 以下のウォラスナイト、ボーキサイト、ムライト等が挙げられる。薄片状粒子としては、平均粒度 1mm 以下のマイカフレーク、タルクフレーク、バーミキュライトフレーク、アルミナフレーク等が挙げられる。

前記繊維状粒子及び／又は薄片状粒子の含有割合は、耐酸性硫黄資材全体に対して、通常、 35 重量%以下、好ましくは $10\sim 25$ 重量%である。

本発明の耐酸性硫黄資材は、例えば、改質硫黄と骨材とを、若しくは必要により他の材料とを、改質硫黄を熔融状態として混合し、冷却することにより調製することができる。改質硫黄は、骨材等と混合する際に熔融することもできるが、該骨材と混合する前に予め $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ で保存できる保温機能を備えた貯蔵タンクのような保存槽に改質硫黄を熔融状態で保持し、熔融状態で骨材等と混合することもできる。このような保存槽に改質硫黄を貯留して所望量を適宜使用することにより、バッチ式と異なる連続生産が可能となる。

前記改質硫黄と骨材等との熔融混合は、通常 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で該改質硫黄の 140°C における粘度を $0.05\sim 3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲内に維持しながら通常 $5\sim 30$ 分間熔融混合することにより行うことができ、混合後、 120°C 以下に冷却することにより所望の耐酸性硫黄資材を得ることができる。

前記熔融混合時における改質硫黄の粘度は、硫黄の重合進行により時間と共に上昇するので、取り扱いが容易で好ましい最適粘度範囲とする必要がある。このような改質硫黄の粘度は、 140°C における粘度で $0.05\sim 3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が好ましい。該粘度が $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満では、得られる資材の強度が低下する傾向にあり、粘度が高くなるに従い、得られる資材の強度も高くなるが、 $3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると製造時の攪拌が困難とな

り、作業性が著しく悪化するので好ましくない。

前記溶融混合にあたっては、混合時の温度低下を避けるために骨材等を 120～155℃ 程度に予熱し、混合機も 120～155℃ の温度に予熱しておくことが好ましい。

前記溶融混合の時間は、硫黄と改質添加剤との重合による高粘度化、更には硬化を避けるため製造物の性状が許す範囲で極力短時間の方が望ましい。ただし、混合時間が短かすぎると改質硫黄と骨材とが十分混合されず、得られる材料が連続相とならず、隙間が開いたり、表面が滑らかにならない。混合が十分であれば、得られる材料は完全な連続相となり表面も滑らかであるので、該混合時間は、得られる耐酸性硫黄資材の性能を考慮して適宜決定する必要がある。

前記溶融混合に使用する混合機は、混合が十分に行えるものであれば特に限定されず、例えば、インターナルミキサー、ロールミル、ボールミル、ドラムミキサー、スクリュウ押出し機、パグミル、ポエーミキサー、リボンミキサー、ニーダー等の固液攪拌用混合機の使用が好ましい。

本発明の耐酸性硫黄資材は、上記溶融混合後、所望の製品、例えば、土木・建設製品の種類に応じて公知の方法等を利用して冷却成形することで得られる。冷却成形方法は、例えば、型枠に流し込み冷却・固化し、任意の形状に成形する方法が挙げられる。また、ヒューム管、マンホール等管状の成形物であれば遠心成形法が挙げられ、ボックスカルバート、パネル材、タイル、ブロック等は型枠に流し込み振動成形する方法が挙げられる。前記成形においては、適宜振動を加えたり、超音波を照射して緻密化しながら成形しても良い。

本発明の耐酸性硫黄資材は、種々の場所に施工できるが、その優れた耐酸性能を発揮させるために、以下に説明する本発明の施工方法により施工することが好ましい。

本発明の耐酸性硫黄資材の施工方法は、前記耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を上述のように製造し、pH3.5 以下の条件となる環境に施工する方法である。

前記土木・建設製品としては、例えば、ヒューム管、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材、床材、壁材等が挙げられ、パネル材は下水道用補修パネルとして利用もできる。また道路用製品としては、U字溝、側溝、歩道境界ブロック、L型ブロック、平板、インターロッキングブロック等が挙げられ、建築用製品としては、建築用ブロック、パイル、ヒューム管、漁礁、消波ブロック、防波ブロック等が挙げられ、土木施工用材料としては、土留用壁、擁壁、L型用壁、矢板等

が挙げられる。

前記土木・建設製品において、耐酸性硫黄資材の使用は、製品全部である必要はなく、酸と接触する部分に使用しても目的が達成できる。例えば、ヒューム管内壁に当該耐酸性硫黄資材を配置し、その外壁にはコンクリートを配置してもよい。他の用途、例えば、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材、床材、壁材等においても同様にコンクリートと組み合わせて二層構造にしても良いし、更にコンクリートを耐酸性硫黄資材で挟むような三層構造にしてもよい。

前記土木・建設製品を施工する環境は、pH3.5以下の条件となる環境であれば良く、このような下水施設、また、pHが1.5以下の環境にもなりうる酸性温泉施設等における環境であれば良い。

本発明の耐酸性硫黄資材は、改質硫黄及び特定の骨材を含むので、強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気、高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中でも耐腐食性、強度耐久性、外観維持性に優れる。従って、酸性土壌や下水等の土木・建設製品に特に有用である。また、本発明の施工方法では、前記耐酸性硫黄資材を用いるので、特にpH3.5以下の環境下においても、ヒューム管、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材等を、長期耐久性を期待して施工することができる。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。なお、例中で作製した各結合材や成型物について、以下に示す方法に従い各測定及び評価を行なった。

耐酸水溶液性の評価：各例で作製した検体を、常温の10重量%硫酸水溶液及び10重量%塩酸水溶液中に6ヶ月間浸漬後に取り出して、劣化状態を評価した。劣化評価の指標としては、6ヶ月間浸漬後に取り出した際の、外観状態の変化、表面の水分を拭き取った後の重量を計測して求めた重量変化率、圧縮強度を測定して求めた強度低下率を比較した。尚、強度低下率は、検体作製後7日目に30トン加圧テンシロン圧縮強度測定器を使用して測定した圧縮強度を基準とし、各試験後の検体を同様に圧縮強度測定して強度低下率を測定した。

硫酸水溶液に浸漬した結果を表1に、この場合の検体(A)～(E)の外観写真の写しを図2に、塩酸水溶液に浸漬した結果を表2に、この場合の検体(A)～(E)の外観写真の写しを図3にそれぞれ示す。

耐硫黄酸化細菌性の評価：500ml バッフル(ヒダ)付きフラスコに、2cm×2cm×4cmの角柱検体及び培養液(NH_4Cl ：2.0g、 KH_2PO_4 ：4.0g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：0.3g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：0.3g、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：0.01g、イオン交換水：1.0 リットル、塩酸で pH3.0 に調整)100ml を入れ、種菌(硫黄酸化細菌：Thiobacillus thiooxidans IFO 12544)を植菌後、28℃恒温室内で回転振とう培養(170rpm)し、植菌後から 4 ヶ月後の各例で作製した検体の重量変化及び検体外観状態を調べた。硫黄酸化細菌により硫黄が資化されると、硫酸イオンが生成し重量が減少する。結果を表 3 に、この場合の検体(A)～(D)の外観写真の写しを図 4 に示す。

コンクリート腐食促進評価：比較例 2 を除く各例で作製した検体を、湿度 95%以上、温度 30℃を維持する恒温槽内に、槽内の硫化水素濃度を 200 重量 ppm に保ちながら 12 ヶ月間設置し、腐食の状況を評価した。劣化評価の指標としては、12 ヶ月間設置後に取り出した際の、外観状態の変化、表面の水分を拭き取った後の重量を計測して求めた重量変化率、圧縮強度を測定して求めた強度低下率を比較した。尚、強度低下率は、検体作製後 7 日目に 30 トン加圧テンシロン圧縮強度測定器を使用して測定した圧縮強度を基準とし、各試験後の検体を同様に圧縮強度測定して強度低下率を測定した。結果を表 4 に、この場合の検体(A)～(D)の外観写真の写しを図 5 に示す。

実施例 1

密閉式攪拌混合槽の中に、固体硫黄 950g を入れ、120℃で加温して溶解後、130℃に保持した。続いて、約 50℃に加熱溶解したジシクロペンタジエン 50g をゆっくりと添加し、約 10 分間静かに攪拌して、初期反応による温度上昇が収束することを確認してから、150℃まで昇温した。反応が開始され、次第に粘度が上昇し、約 1 時間で粘度が 0.1Pa・s に達したところで直ちに加熱を停止し、適当な型又は容器に流し込んで室温で冷却し、改質硫黄(A)を得た。

次いで、平均粒径 50 μm 、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比 0.1 の石炭灰 100g 及び平均粒径 250 μm 、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比 0.1 未満の珪砂 690g からなる 140℃で予熱した骨材と、上記改質硫黄(A)210g を 130℃に再加熱して溶解した溶解物とを、140℃に保った混練機内にほぼ同時に投入した。続いて 10 分間混練し、これを直径 5cm、高さ 10cm の円柱型に流し込んで冷却し、検体(A)を作製した。

実施例 2

骨材として、平均粒径 250 μm 、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比 0.1 未満の珪砂 780g

からなる骨材を用いた以外は実施例 1 と同様にして検体(B)を作製した。

実施例 3

図 1 に示す改質硫黄含有資材の製造システム 10 を用い以下の方法に従って資材を調製した。製造システム 10 は、タンク(11、12)と、保温槽 13a 内に設置された攪拌管 13b 及びホールディング槽 13c からなるスタティックミキサー13 と、冷却槽 14 と、貯蔵タンク 15 と、バッチ式混合機 16 とを備える。

140℃に保温したタンク 11 内で熔融状態にした硫黄を定量ポンプにて流速 660g 毎分、140℃に保温したタンク 12 内で熔融状態にしたジシクロペンタジエンを流速 35g 毎分で、それぞれを 150℃に保温したスタティックミキサー13 の攪拌管 13b(長さ 10cm、内径 11.0mm、エレメント数 17 枚)に液線速度 0.4m/分で流し込み、両者を攪拌管 13b 内で攪拌して反応前駆体を連続的に生成させた。続いて、150℃に保温したホールディング槽 13c 内を 5 分間の滞留時間を経て通過させ、130℃に保温したスタティックミキサー型の冷却槽 14(長さ 18cm、内径 11.0mm、エレメント数 24 枚)を通して 130℃まで速やかに冷却し、140℃における粘度 1Pa・s、GPC による平均分子量 450、分子量分布が 200~2000 に達した改質硫黄の熔融物を調製した。該熔融物を 130℃に保温した貯蔵タンク 15 に一時保存した。この製造システム 10 によって改質硫黄を 42kg/hr 製造することが可能であった。

次いで、貯蔵タンク 15 に保存された熔融状態の改質硫黄 21kg を、140℃に保った混合機 16 内に導入すると同時に、平均粒径 250 μ m で、且つ CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の重量比 0.1 未満の珪砂 69kg 及び平均粒径 50 μ m で、且つ CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の重量比 0.1 の石炭灰 10kg からなる骨材を、140℃に予熱した状態で混合機 16 内に投入した。続いて 10 分間混練し、これを直径 5cm、高さ 10cm の円柱型に流し込んで冷却し検体(C)を作製した。

比較例 1

普通ポルトランドセメント(日立セメント製)12.44kg と、粒径 5mm 以下の砂(千葉県君津産)31.42kg と、粒径 5mm 以下の砂利(山梨県大月産)34.41kg と、水 5.72kg とをコンクリートミキサーで混練した後、これを直径 5cm、高さ 10cm の円柱型に流し込んで、硬化後に脱型し、28 日間水中養生し検体(D)を作製した。

比較例 2

骨材として、粒径 10mm 以下、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の重量比 0.9 の高炉スラグ 780g

からなる骨材を用いた以外は実施例 1 と同様にして検体(E)を作製した。

実施例 4

骨材として、平均粒径 $250\mu\text{m}$ 、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比 0 の石英粉 780g からなる骨材を用いた以外は実施例 1 と同様にして検体(F)を作製した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
検体種類	検体(A)	検体(B)	検体(C)	検体(F)	検体(D)	検体(E)
外観状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	腐食状態	やや腐食、膨潤
重量変化率(%)	0	0	0	0	-6.2	+8
初期強度(MN/m ²)	59.8	51.7	62.9	51.7	35.2	65.8
強度低下率(%)	1.2	3.9	0.9	3.9	100	13.2

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
検体種類	検体(A)	検体(B)	検体(C)	検体(F)	検体(D)	検体(E)
外観状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	腐食状態	やや腐食、膨潤
重量変化率(%)	0	0	0	0	-2.7	+2
初期強度(MN/m ²)	59.6	51.3	63.2	51.3	35.0	65.8
強度低下率(%)	0.9	3.2	0.4	3.2	100	6.7

表 1、表 2 並びに図 2、図 3 より、浸漬期間 6 ヶ月において、実施例 1～3 で作製した検体(A)～(C)及び(F)は、比較例 1 の普通コンクリートを用いた検体(D)が現状をとどめない程に著しく腐食していたのに比べて、試験前の現状をほぼ維持していた。また、骨材として $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比 0.9 の高炉スラグを用いた比較例 2 の検体(E)は、硫酸存在下で表面に侵食が見られた。従って、実施例 1～4 で作製した検体(A)～(C)及び(F)は、外観変化及び重量変化が少なく、圧縮強度低下率が低く、非常に高い耐酸水溶液性を示しことが判った。

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
検体種類	検体(A)	検体(B)	検体(C)	検体(F)	検体(D)
外観状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	腐食状態
重量変化率(%)	0	0	0	0	-4.9

表 3 及び図 4 より、実施例 1～4 で作製した検体(A)～(C)及び(F)は、外観上の変化及び重量変化がなく、耐硫黄酸化細菌性が高いことが判った。同時に評価した比較例 1 の普通コンクリートを用いた検体(D)は、硫黄酸化細菌の生育環境において腐食が著しいことが確認された。

表 4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
検体種類	検体(A)	検体(B)	検体(C)	検体(F)	検体(D)
外観状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	腐食状態
重量変化率(%)	0	0	0	0	-62
初期強度(MN/m ²)	59.9	51.6	63.7	51.6	35.4
強度低下率(%)	0.3	1.1	0.1	1.1	100

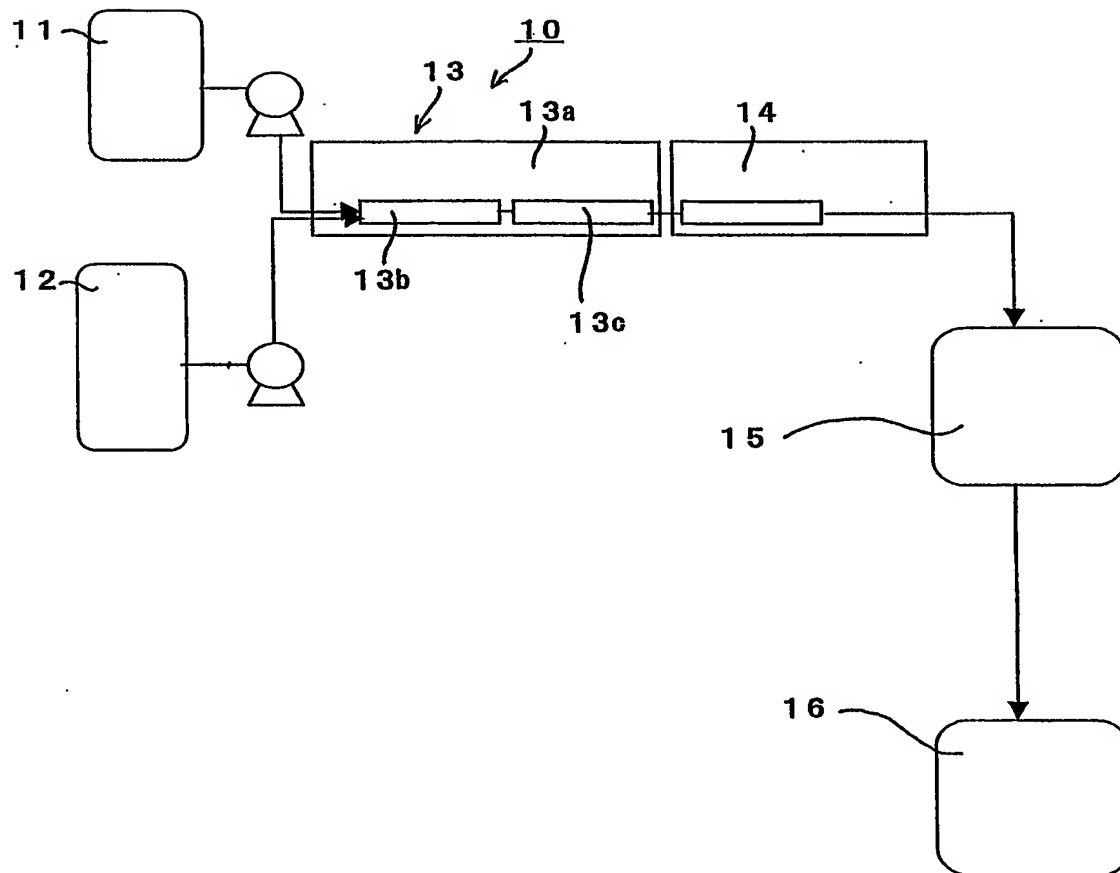
表 4 及び図 5 より、評価期間 12 ヶ月において、実施例 1～4 で作製した検体(A)～(C)及び(F)は、比較例 1 の普通コンクリートを用いた検体(D)よりも外観変化及び重量変化が少なく、圧縮強度低下率が低く、下水道や廃水処理場等のコンクリート腐食環境下において非常に高い耐腐食性を示すことが判った。

請求の範囲

1. 硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくとも Si を含み、骨材中の Ca、Si、Al を酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、重量比で 0.2 以下の無機骨材である耐酸性硫黄資材。
2. 前記改質硫黄と骨材との含有割合が、重量比で 1~5 : 5~9 である請求の範囲 1 の耐酸性硫黄資材。
3. 骨材が、石炭灰、珪砂、シリカ、石英粉、砂利、砂、粘度鉱物及びガラス粉末からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上である請求の範囲 1 の耐酸性硫黄資材。
4. 骨材が、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の骨材を 5 重量%以上含む請求の範囲 1 の耐酸性硫黄資材。
5. 繊維質充填材、繊維状粒子、薄片状粒子及びこれらの混合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を更に含む請求の範囲 1 の耐酸性硫黄資材。
6. 請求の範囲 1 の耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を製造し、pH3.5 以下の条件となる環境に施工する耐酸性硫黄資材の施工方法。
7. 前記土木・建設製品が、ヒューム管、マンホール、ボックスカルバート、タイル、ブロック又はパネルである請求の範囲 6 の施工方法。

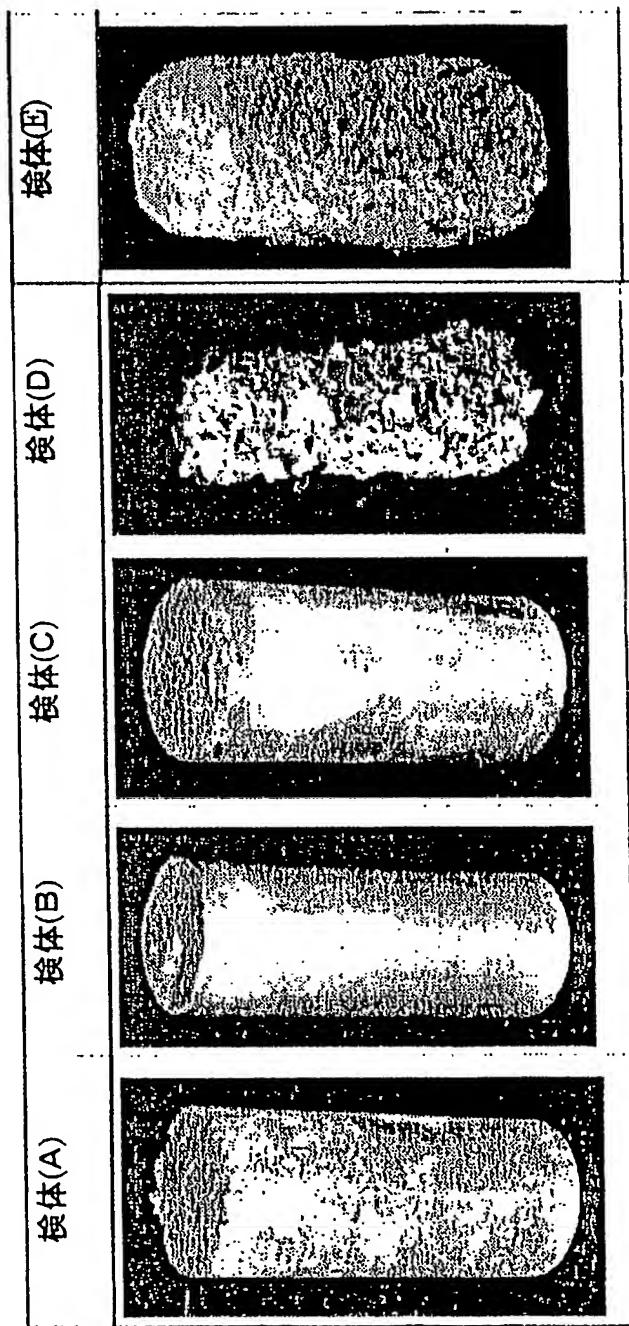
1/5

1



2/5

図 2



3/5

図 3

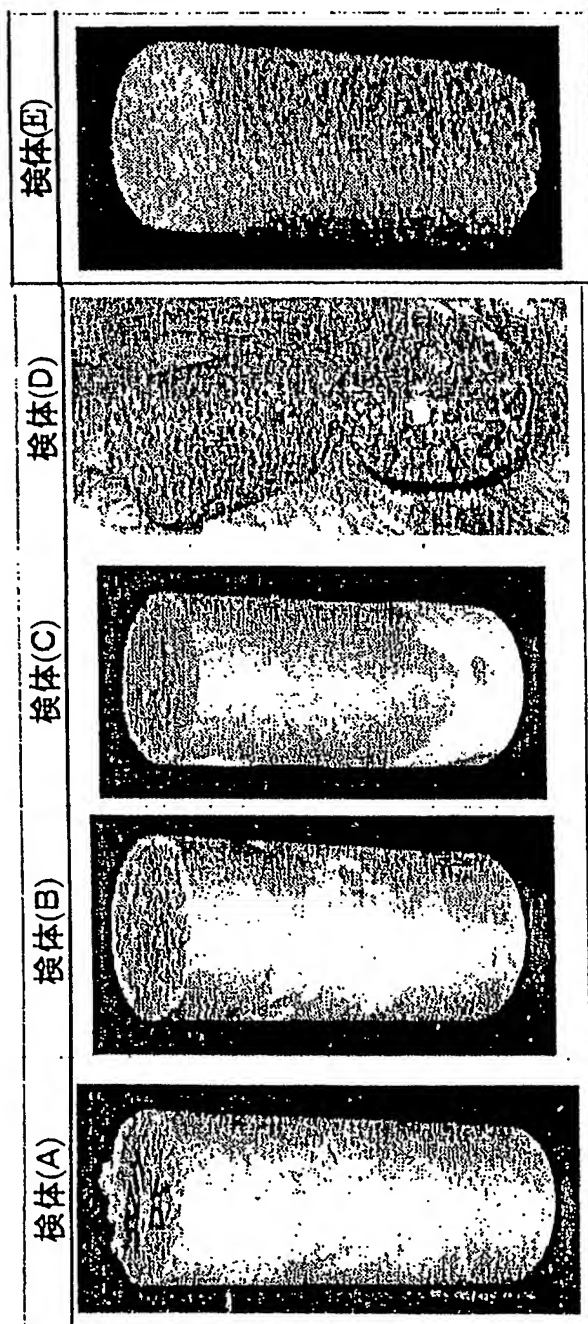


図 4

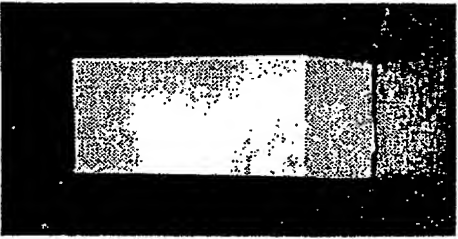
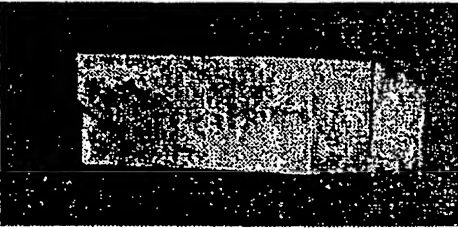
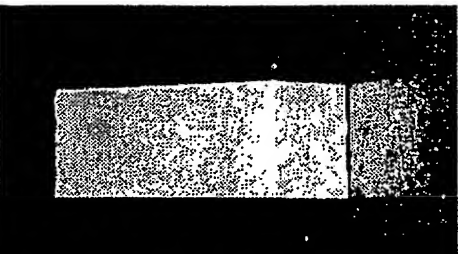

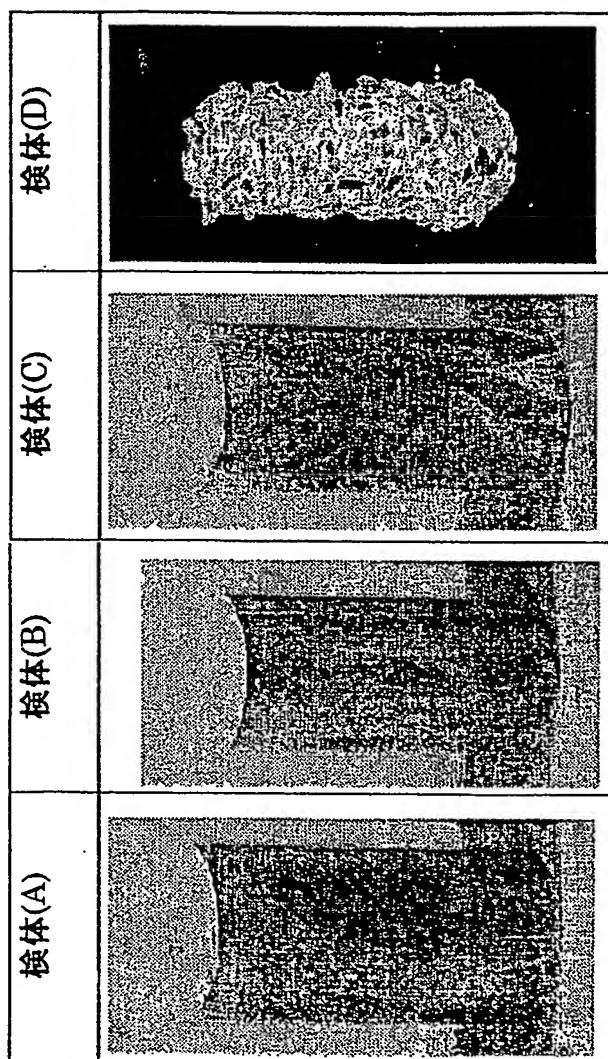
検体(A)	
検体(B)	
検体(C)	
検体(D)	

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B28/36, E02B3/14, E03F3/04, E03F5/00, E02D29/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B28/36, C04B12/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4026719 A (CHEVRON RESEARCH CO.),	1-7
Y	31 May, 1977 (31.05.77), Claims; column 6, lines 18 to 33, 54 to 56; table III & JP 51-82313 A Claims; page 5, lower left column, line 19 to lower right column, line 13; page 6, upper left column, lines 13 to 15; table III & DE 2554327 A & FR 2293407 A	1-7
X	JP 63-35446 A (Onoda Cement Co., Ltd.),	1-7
Y	16 February, 1988 (16.02.88), Page 1, lower right column, lines 14 to 20; page 3, upper right column, line 11 to lower left column, line 7; page 4, example 2 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2003 (17.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-97059 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0006], [0012], [0019] (Family: none)	1-7 1-7
X Y	EP 27644 A2 (THE UNITED STATES OF AMERICA), 29 April, 1981 (29.04.81), Claims; page 11, lines 9 to 24; example 1 & JP 56-501402 A Claims; page 4, lower right column, lines 7 to 18; example 1 & US 4391969 A	1-7 1-7
Y	JP 2000-264713 A (Taiheiyo Cement Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B28/36, E02B3/14, E03F3/04, E03F5/00, E02D29/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B28/36, C04B12/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 4026719 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) 1977.05.31, 特許請求の範囲, 第6欄第18-33行目, 同54-56行目, 第III表 & JP 51-82313 A, 特許請求の範囲, 第5頁左下欄第19行目- 右下欄第13行目, 第6頁左上欄第13-15行目, 第III表 & DE 2554327 A & FR 2293407 A	1-7 1-7
X Y	JP 63-35446 A (小野田セメント株式会社) 1988.02.16, 第1頁右下欄第14-20行目, 第3頁右上欄第11行目-左下欄第7行目, 第4頁実施例2 (ファミリーなし)	1-7 1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4T

3029

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-97059 A (日石三菱株式会社) 2002. 04. 02, 特許請求の範囲, [0006], [0012], [0019] (ファミリーなし)	1-7
Y		1-7
X	EP 27644 A2 (THE UNITED STATES OF AMERICA) 1981. 04. 29, 特許請求の範囲, 第11頁第9-24行目, 実施例1 & JP 56-501402 A, 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第7-18行目, 実施例1 & US 4391969 A	1-7
Y		1-7
Y		1-7
	JP 2000-264713 A (太平洋セメント株式会社) 2000. 09. 26, 特許請求の範囲, [0010] (ファミリーなし)	1-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.